

TNO-rapport
PML 1999-A1

Damptest NBC-kledingmaterialen: constructie opstelling en validatie methode

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137
Postbus 45
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42
Fax 015 284 39 63

Datum
augustus 1999

Auteur(s)
ing. R.J. van Eenennaam
ir. J. Kaaijk

~~_____~~

Rubricering
Vastgesteld door : J.M. de Koning
Vastgesteld d.d. : 4 mei 1999

Titel : Ongerubriceerd
Managementuittreksel : Ongerubriceerd
Samenvatting : Ongerubriceerd
Rapporttekst : Ongerubriceerd
Bijlagen A - D : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook, zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor Onder-
zoeksoopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 16
Oplage : 26
Aantal pagina's : 33 (incl. bijlagen, excl. RDP & distributielijst)
Aantal bijlagen : 4

© 1999 TNO

DISTRIBUTION STATEMENT A
Approved for Public Release
Distribution Unlimited

20000127 065

DTIC QUALITY INSPECTED 1

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium
TNO Technische Menskunde



AQ F00-04-1029

Nederlandse Organisatie voor toegepast-
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Damptest NBC-kledingmaterialen: constructie opstelling en validatie methode

ing. R.J. van Eenennaam
ir. J. Kaaijk
augustus 1999

TNO-rapport PML 1999-A1

Probleemstelling

Het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) gebruikt testmethoden om de beschermende werking van NBC-kleding vast te stellen. Deze methoden voldoen op een aantal punten niet meer aan de nieuwe dreigingseisen en nieuwe wetenschappelijke inzichten. In opdracht van LBBKL-KPU/GVG verricht TNO-PML onderzoek naar de noodzakelijke vernieuwing van deze methoden.

Beschrijving van de werkzaamheden

Er is begonnen met de vernieuwing van de damptest. Hiermee wordt de bescherming van NBC-kleding tegen chemische strijdmiddelen in dampvorm bepaald. Er is een eisenpakket opgesteld waaraan de nieuwe opstelling dient te voldoen. Ook is nagegaan welke technische mogelijkheden er zijn om deze eisen in hardware te vertalen. Dit resulteerde in een globaal ontwerp voor de nieuwe dampopstelling. Aan de hand van dit ontwerp werd een nieuwe dampopstelling geconstrueerd.

Bovengenoemde opstelling bestaat uit drie componenten. In de *generatie-unit* wordt een gecontroleerde hoeveelheid chemisch strijdmiddel verdampt. In het *blootstellingsvat* worden kledingmonsters blootgesteld aan een dosis chemisch strijdmiddel. Met het *detectiesysteem* wordt de concentratie van het chemisch strijdmiddel dat door het kledingmateriaal penetreert, met de tijd gevolgd. Het toepassingsgebied van de nieuwe testopstelling werd onderzocht.

Resultaten en conclusies

De testopstelling is nu operationeel en kan worden ingezet voor de uitvoering van diverse projecten, zoals de evaluatie van nieuwe NBC-kleding.

Toepasbaarheid

Vervolgonderzoek

In een nader onderzoek wordt bepaald hoe de ongevoeligheid van de methode voor variaties in de omstandigheden is. Ook wordt er gekeken naar de methodevariabelen bij de uitvoering, (zoals blootstellingsconcentratie, gassnelheid door het kledingmateriaal, temperatuur en relatieve vochtigheid).



Projectinformatie**Projecttitel**

Damptest NBC-kledingmaterialen:
constructie opstelling en validatie methode

Projectnummer TNO-PML

014.11088

Omschrijving programma

-

Planning programma (tijdspad)

-

Projectbegeleider defensie

G.M. Swenker,
LBBKL-KPU/GVG

Projectleider TNO-PML

ir. J. Kaaijk

Divisie Toxische Stoffen, Researchgroep
Huidbescherming en Risiconalyse

Communicatie

Regelmatig werd overleg gevoerd met de
projectleider



Samenvatting

In dit rapport wordt de nieuwe opstelling voor de damptest, ter bepaling van de bescherming van NBC-kledingmaterialen tegen chemische strijdmiddelen in dampvorm, beschreven. In deze opstelling kunnen de testen worden uitgevoerd bij gecontroleerde temperatuur en relatieve vochtigheid. De doorbraakconcentratie van het chemisch strijdmiddel kan continu met de tijd worden gevolgd met behulp van een gaschromatograaf en vlamionisatiedetector als detectiesysteem. De reproduceerbaarheid van de doorbraakmeting werd bepaald aan de hand van een intern controlemateriaal. Tevens werden enkele prestatiekenmerken van het detectiesysteem vastgelegd op basis van de kalibratieresultaten.

Inhoud

Managementuittreksel	2
Samenvatting.....	4
1 Inleiding.....	6
2 Testopstelling.....	7
2.1 Algemeen	7
2.2 Generatie-unit.....	9
2.3 Blootstellingsvat.....	12
2.4 Detectiesysteem.....	13
3 Validatie.....	14
3.1 Inleiding	14
3.2 Reproduceerbaarheid.....	14
3.3 Prestatiekenmerken detectiesysteem	17
4 Vergelijkende testen	20
5 Conclusies.....	23
6 Referenties	24
7 Ondertekening	25
Bijlagen	
A Testcel	
B Detectiesysteem	
C Kalibratie detectiesysteem	
D Vergelijkende metingen	

1 Inleiding

In 1995 is de nieuwe NATO NBC-kledingtriptiek in werking getreden [1]. Hierin zijn de testmethoden om de beschermende werking van NBC-kleding vast te stellen aangepast aan de nieuwe dreigingseisen en nieuwe wetenschappelijke inzichten. De testmethoden die bij het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) in gebruik waren om de beschermende werking van NBC-kleding vast te stellen, voldeden op een aantal punten niet meer aan deze eisen. Een innovatie van deze methoden was dan ook noodzakelijk. Begonnen werd met de vernieuwing van de damptest. Er werd een eisenpakket opgesteld waaraan de nieuwe opstelling dient te voldoen en er werd nagegaan welke technische mogelijkheden er zijn om deze eisen in hardware te vertalen. Dit resulteerde in een globaal ontwerp voor de nieuwe dampopstelling [2]. Aan de hand van dit ontwerp werd een nieuwe dampopstelling geconstrueerd en getest.

In dit rapport wordt een beschrijving van de opstelling gegeven. Tevens worden de resultaten van de validatie van de testmethode beschreven.

2 Testopstelling

2.1 Algemeen

De damptest voor NBC-kledingmaterialen is gebaseerd op het volgende principe. Het te testen kledingmateriaal wordt gedurende een bepaalde tijd blootgesteld aan een concentratie damp van het chemisch strijdmiddel. De damp wordt met een bepaalde snelheid door het materiaal gezogen en de concentratie van het strijdmiddel dat door het materiaal penetreert, wordt met behulp van een analytische techniek gemeten. Vervolgens wordt de gepenetreerde dosis berekend. De test wordt in het algemeen uitgevoerd met mosterdgas.

In figuur 1 is de testopstelling schematisch weergegeven. De opstelling bestaat uit drie belangrijke componenten.

1 *De generatie-unit*

Met behulp van de generatie-unit wordt de gewenste hoeveelheid mosterdgas-damp gegenereerd. Als dragergas wordt stikstof gebruikt. Door menging met een tweede stikstofstroom en waterdamp kan de concentratie en relatieve vochtigheid worden geregeld.

2 *Het blootstellingsvat*

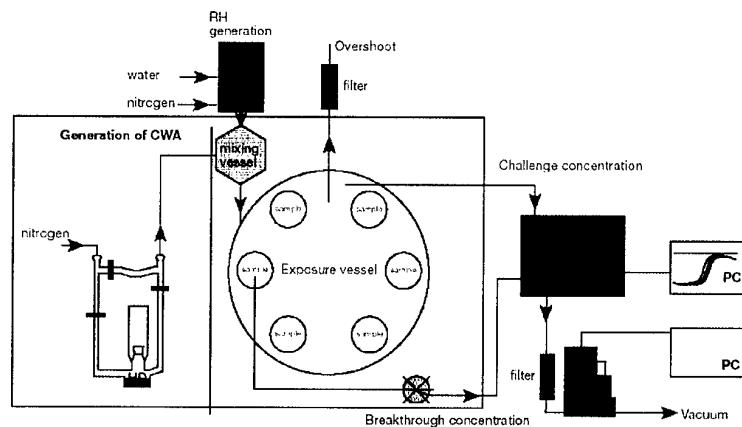
In het gethermostreerde blootstellingsvat kunnen twaalf monsters van kledingmaterialen gelijktijdig worden blootgesteld aan mosterdgas. De mosterdgasdamp wordt met een vastgestelde snelheid door het materiaal gezogen. De uitgang van de cel is verbonden met het detectiesysteem.

3 *Het detectiesysteem*

Het detectiesysteem bestaat uit een tweekanaals gaschromatograaf die is uitgerust met vlamionisatiedetectoren (GC/FID). Hiermee kan zowel de blootstellingsconcentratie als de doorbraakconcentratie van mosterdgas continu in de tijd worden gevolgd.

De diverse onderdelen van de testopstelling worden in de volgende paragrafen beschreven. Bediening en onderhoud van de apparatuur zijn volgens de geldende procedures in een werkvoorschrift vastgelegd.

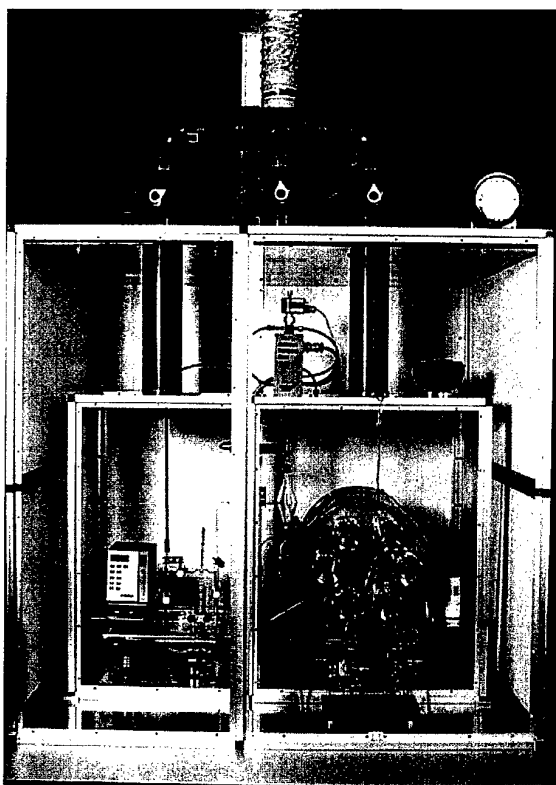
Alle gasstromen in de opstelling worden geregeld met digitale mass flow controllers (Brooks, Fisher Rosemount). Deze zijn aangesloten op een PC, waarmee de juiste instelwaarden kunnen worden gegeven. Voor elke mass flow controller is een koolfilter met een geïntegreerd stoffilter aangebracht, dat vervuiling van de regeelaars moet tegengaan.



Figuur 1: Schematisch overzicht van de testopstelling.

De gehele opstelling is gebouwd op een laboratoriumtafel. De generatie-unit en het blootstellingsvat zijn geplaatst in een dubbele omkasting (figuur 2). Deze onderdelen zijn door een tussenwand in de binnenkast van elkaar gescheiden. De binnenkast wordt op twee punten afgezogen, namelijk in het generatiegedeelte en in het blootstellingsgedeelte. Middels elektrische kleppen in het afzuigkanaal is het mogelijk om gedurende manoeuvres in de kast de afzuigcapaciteit ter plaatse te vergroten.

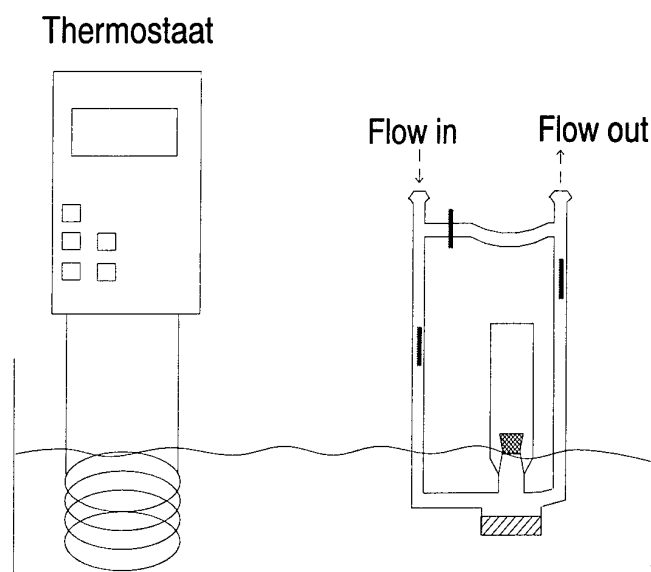
Om de binnenkast is een buitenkast gebouwd, die op één punt continu wordt afgezogen. Er is een luchttechnisch plafond aangebracht, dat zich op circa 30 mm van het vaste plafond van de buitenkast bevindt. Rondom het luchttechnisch plafond is een ruimte van circa 5 mm tussen de wanden gehouden. Hierdoor ontstaat een afzuiging langs de randen van de kast. Door deze constructie wordt voorkomen dat mosterdgas op de laboratoriumzaal vrijkomt.



Figuur 2: Vooraanzicht van de opstelling met generatie-unit (links) en blootstellingsvat (rechts).

2.2 Generatie-unit

Het dampgeneratiesysteem bestaat uit een vaatje waaruit het strijdmiddel verdampt in een dragergasstroom (stikstof), die over de vloeistof wordt geleid. Figuur 3 geeft een schematische weergave van het verdampingsvaatje. Voor mosterdgas is het emissiebereik 10 – 400 mg/uur en het concentratiebereik 5 – 300 mg/m³.

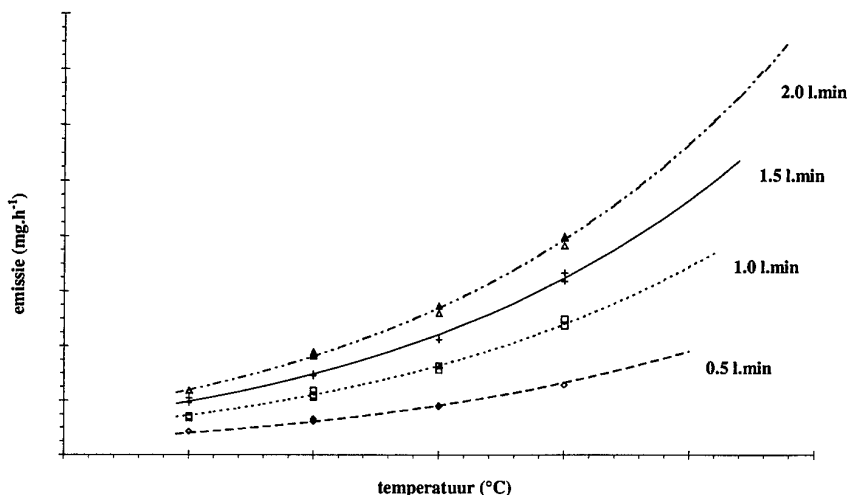


Figuur 3: Verdampingsvat in thermostaatbad.

Een gedefinieerde dampemissie wordt bereikt door de instelling van de temperatuur en de flow van het dragergas. Voor de regeling van de temperatuur is het verdampingsvaatje in een bad met paraffineolie geplaatst. De temperatuur van het bad kan worden ingesteld tussen 25-60 °C. Voor de regeling van de flow over het verdampingsvaatje wordt een mass flow controller van 0-1 l_n/min of 0-4 l_n/min gebruikt. De mass flow controller is aangesloten op de ingang van het vaatje.

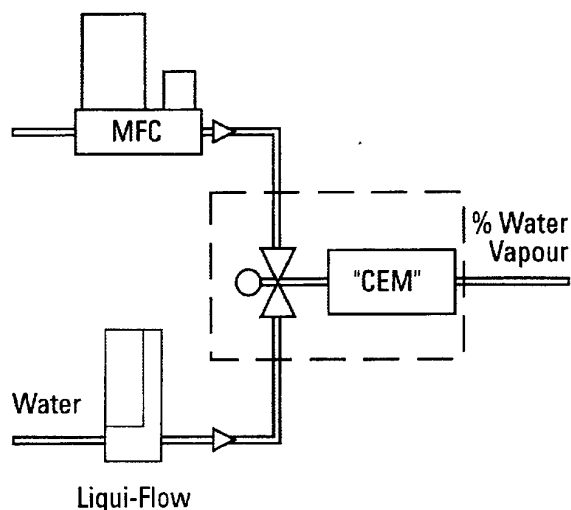
De invloed van temperatuur en flow op de dampemissie uit het verdampingsvaatje is eerder in een separaat onderzoek bepaald [3]. Als teststof werd methylsalicylaat gebruikt als simulant voor mosterdgas. Het verloop van de emissie als functie van de temperatuur en flow wordt in figuur 4 gegeven.

Door menging met een tweede stikstofstroom kan de concentratie worden geregeld. Hiervoor wordt een mass flow controller van 20 l_n/min gebruikt.



Figuur 4: Verloop van de emissie van methylsalicylaat uit het NATO-vat als functie van de temperatuur bij verschillende flows van het dragergas.

De relatieve vochtigheid van de mosterdgasdamp kan worden ingesteld tussen waarden van 0 tot circa 85%. Regeling hiervan vindt plaats met behulp van een vloeistof flow controller (Liqui-Flow®, Bronkhorst, HI-TEC) en een Controlled Evaporation Mixer (CEM, Bronkhorst, HI-TEC). Hierbij wordt een stroom van water en stikstof in de CEM verwarmd. De gasstroom met een bepaalde relatieve vochtigheid wordt vervolgens gemengd met de mosterdgasdamp die uit het generatievatje komt. Figuur 5 geeft een overzicht van dit systeem. De Liqui-Flow® heeft een bereik van 2-100 gr/uur, de mass flow controller van 0-10 l_n/min. De stikstofstroom door de CEM kan ook zonder bijmenging van waterdamp als mengflow gebruikt worden.



Figuur 5: Regeling relatieve vochtigheid.

De relatieve vochtigheid en de temperatuur worden gedurende de testen geregistreerd met behulp van een loggende thermohygrometer (Hanna Instruments HI 91610C). Na elke test kunnen de meetwaarden worden ingelezen met behulp van een PC.

2.3 Blootstellingsvat

Het blootstellingsvat is een glazen cilinder (diameter 300 mm, lengte 260 mm), die in horizontale positie in een aluminium standaard is bevestigd. Aan de beide open zijden is een RVS-deksel aangebracht. In elke deksel zijn zes gaten gefreesd, waarin de testcellen met het kledingmateriaal kunnen worden bevestigd middels aangebracht schroefdraad.

In het midden van het blootstellingsvat wordt de mosterdgasdamp naar binnen geblazen. Er wordt altijd een overmaat aan damp ingebracht. De mosterdgasdamp wordt, met een vastgesteld debiet, door het kledingmateriaal gezogen; de overmaat damp verlaat het vat via twee koelfilters.

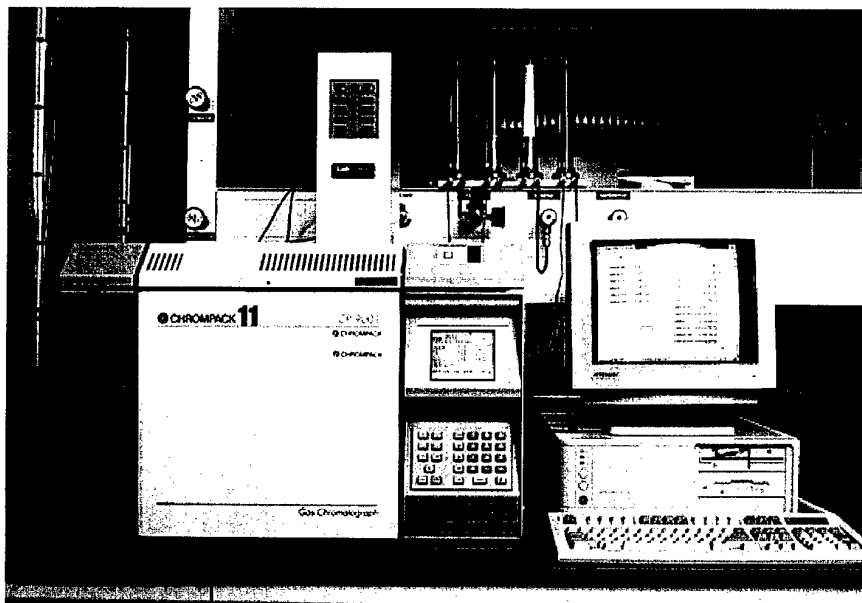
De testcel waarin het kledingmateriaal is bevestigd, bestaat uit drie onderdelen, te weten de binnencel, de buitencel en een aandrukring. Het geheel is vervaardigd uit RVS 316. In bijlage A is een constructietekening (PML 12789) en een foto van de cel afgebeeld. De diameter van het materiaalmonster dat in de testcel past is 55 mm, de diameter van het gedeelte dat wordt blootgesteld aan chemisch strijdmiddel is 40 mm (oppervlakte 12,6 cm²). De gasstroom door het materiaal in de testcel is homogeen verdeeld over het oppervlakte van het materiaal, hetgeen blijkt uit de verdeling van mosterdgas over de materiaaloppervlak na het uitvoeren van een dynamische adsorptietest (bijlage A).

Elke testcel is uitgerust met drie mass flow controllers, waarmee in totaal 5600 ml_n/min kan worden doorgezogen. Met deze set kan een breed scala aan NBC-materialen, met uiteenlopende luchtweerstand, worden getest. De bereiken van de regelaars zijn als volgt: 5000 ml_n/min, 500 ml_n/min en 100 ml_n/min. De mass flow controller van 100 ml_n/min wordt gebruikt voor de monsternamen via het detectiesysteem (GC/FID). Door de sample-kraan van de gaschromatograaf kan maximaal 100 ml_n/min worden gezogen (paragraaf 2.4).

Het blootstellingsvat wordt gethermostreerd, waarbij de temperatuur kan worden ingesteld tussen 20 en 40 °C. De actuele temperatuur wordt gemeten met behulp van een in de opstelling aangebrachte Pt-100-sensor. Verwarmen gebeurt middels een föhn en koeling gebeurt met behulp van een warmtewisselaar die wordt doorstroomd met koelwater uit een cryostaat. Een homogene verdeling van de temperatuur (± 0,5 °C) wordt door twee ventilatoren bewerkstelligd. Het geheel is aangesloten op een temperatuurregelaar (West, 6100) waarmee de gewenste waarde kan worden ingesteld.

2.4 Detectiesysteem

De opstelling is uitgerust met een tweekanaals gaschromatograaf met vlamionisatiedetectoren (figuur 6). De doorbraakconcentratie wordt op kanaal A gemeten en de blootstellingsconcentratie wordt met behulp van kanaal B gevolgd. Uit een eerder onderzoek bleek dat dit detectiesysteem geschikt is voor deze toepassing [4].



Figuur 6: Detectieapparatuur.

De gasmonsters worden op de kolommen gebracht met behulp van een zeswegkraan en een sample-loop met een volume van 1 ml. Op elk kanaal is een zeswegkraan gemonteerd, waardoor eventuele 'kruisbesmetting' door afwisselend hoge en lage concentraties wordt voorkomen. Op kanaal A is voor de zeswegkraan een zestien poort multipositiekraan gemonteerd, die de twaalf testcellen stap voor stap bemonstert. Alle kranen worden gestuurd vanuit de gaschromatograaf.

De detectorrespons wordt met behulp van data-acquisitiepakket XChrom verwerkt tot chromatogrammen. De gemeten pieken worden geïntegreerd en piekoppervlak en piekhoogte worden gerapporteerd. Voor de eindrapportage van de testresultaten wordt de concentratie berekend uit het piekoppervlak.

De gegevens van de detectieapparatuur en de condities die voor de meting van mosterdgas worden gebruikt zijn in bijlage B gegeven, evenals het aansluitschema van de diverse kranen op de GC.

Naast gebruik van GC/FID is het ook mogelijk het gepenetreerde mosterdgas te bemonsteren in een wasflesje met diethylsuccinaat (DES). De hoeveelheid mosterdgas in DES wordt vervolgens met een gaschromatograaf en een vlamfotometerdetector bepaald.

3 Validatie

3.1 Inleiding

De uitvoering van de validatie van de damptest gebeurde volgens de richtlijnen van de Raad voor Accreditatie en die van het TNO Prins Maurits Laboratorium [5, 6]. Door validatie van de methode wordt informatie verkregen over het toepassingsgebied van de methode en over de onzekerheid in de meetresultaten. Vanwege het ontbreken van een geschikt (gecertificeerd) referentiemateriaal was het niet mogelijk de juistheid van de methode, een maat voor de afstand van de verkregen resultaten tot de werkelijke waarde, te bepalen. De reproduceerbaarheid van de methode werd bepaald aan de hand van een intern controlemonster. Voor het detectiesysteem werd een aantal prestatiekenmerken vastgelegd op basis van de kalibratiesresultaten. De geschiktheid van het detectiesysteem (GC/FID) van de damptest is eerder uitvoerig onderzocht [4], evenals die van het gebruikte generatiesysteem [3]. De robuustheid van de methode, dat wil zeggen de ongevoeligheid van de methode voor variaties in de omstandigheden en de methodevariabelen bij de uitvoering, zal in een separaat onderzoek worden bepaald. De invloed van de blootstellingsdosis van monstergas, de flow door het kledingmateriaal, de temperatuur en de relatieve vochtigheid zal daarbij worden onderzocht.

3.2 Reproduceerbaarheid

De *reproduceerbaarheid* is een maat voor de spreiding tussen meetwaarden, verkregen met de methode op identiek materiaal onder verschillende omstandigheden. De reproduceerbaarheid van de opstelling wordt bepaald om inzicht te krijgen in de experimentele fout onder variërende, niet constante voorwaarden. Om dit vast te leggen, werd de variatie in testresultaten van verschillende dagen op verschillende plaatsen in de testopstelling bepaald.

De reproduceerbaarheid wordt uitgedrukt als de relatieve standaarddeviatie (RSD) en wordt berekend volgens formule (1):

$$RSD = \frac{SD}{X_{gem}} \times 100\% \quad (1)$$

Waarin:

SD : standaarddeviatie van n metingen

X_{gem} : gemiddelde waarde over n metingen

Voor het bepalen van de reproduceerbaarheid van de testmethode werd een intern controlemonster gebruikt (97HR0516, Saratoga-koollaag met een koolbelading

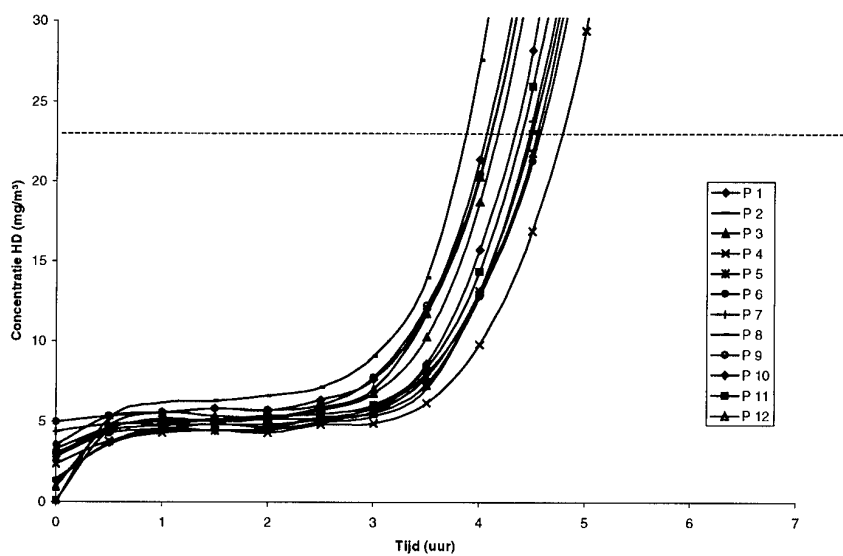
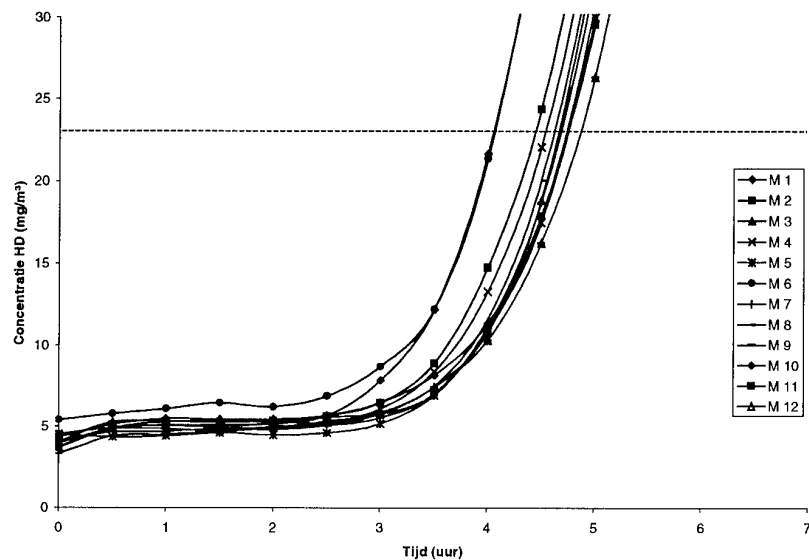
van 180 g/m²). Op dit monster werden dynamische adsorptietesten uitgevoerd ten behoeve van de productiecontrole van het materiaal.

Op plaats 6 in de opstelling werd het controlemonster twaalf keer gemeten. Op de andere plaatsen werd het monster in enkelvoud gemeten. Alle metingen werden uitgevoerd bij 30 °C en een relatieve vochtigheid <5%. De blootstellingsconcentratie bedroeg 230 mg HD/m³ en de flow door het kledingmonster was 1500 ml/min (lineaire snelheid van 2 cm/s). De totale testduur bedroeg 6 uur. De testparameter is de doorbraaktijd. Dit is de tijd (in uren) waarbij de doorbraakconcentratie een waarde heeft bereikt van 10% van de blootstellingsconcentratie. De doorbraakcurve van de metingen op plaats 6 wordt in figuur 7 gegeven. De doorbraaktijden staan in tabel 1 vermeld. Het gemiddelde van alle data is 4,5 uur. De standaarddeviatie is 0,3 uur. De relatieve standaarddeviatie is 7%. Een deel van deze spreiding in de testresultaten wordt veroorzaakt door de variatie in de kledingmonsters.

Tabel 1: Doorbraaktijd gemeten bij dynamische adsorptiemeting.

Plaats in blootstellingsvat	Doorbraaktijd (uur)
Positie 6	4,7; 4,7; 4,9; 4,5; 4,7; 4,1; 4,7; 4,6; 4,4; 4,7; 4,9; 4,1
Positie 1 tot en met 12	4,3; 4,5; 4,2; 4,8; 4,5; 4,6; 4,5; 3,9; 4,1; 4,1; 4,4; 4,1

Dynamische adsorptie, Controlemonster 97HR0516



Figuur 7: Doorbraakcurve van mosterdgas door monster 97HR0516, gemeten op de verschillende plaatsen (P1-P12) en op plaats 6 (M1-M12) van het blootstellingsvat.

3.3 Prestatiekenmerken detectiesysteem

In de nieuwe dampopstelling werden de gevoeligheid, detectielimiet en bepalinglimiet van het detectiesysteem (GC/FID) bepaald. Voor de bepaling van deze parameters werd gewerkt met de piekhoogte (in plaats van het piekoppervlak) van het signaal, omdat hiermee de grootte van het signaal ten opzichte van de ruis duidelijk in beeld gebracht kan worden.

De *gevoeligheid* van het detectiesysteem is het quotiënt van de verandering in de respons van het detectiesysteem en de verandering in de hoeveelheid van de te meten component.

De gevoeligheid kan worden berekend met formule (2):

$$S = \frac{R}{Q} \quad (2)$$

Waarin:

- S = gevoeligheid ($\mu\text{V}/\text{ng}$)
- R = respons (μV)
- Q = ingebrachte hoeveelheid HD (ng)

De *detectielimiet* is de laagste concentratie die betrouwbaar gedetecteerd kan worden.

De detectielimiet wordt berekend met formule (3)

$$C_D = \frac{3N}{S} \quad (3)$$

Waarin:

- C_D = detectielimiet (ng)
- N = signaal van de ruis (μV)
- S = gevoeligheid ($\mu\text{V}/\text{ng}$)

De *bepalingslimiet* is de laagste concentratie die met het detectiesysteem een kwantitatieve betekenis krijgt.

De bepalinglimiet wordt op analoge wijze als de detectielimiet bepaald, met dit verschil dat nu een factor 10 in plaats van 3 wordt toegepast in formule (3).

De bepaling van de parameters is gedaan aan de hand van de kalibratiegegevens van het detectiesysteem. De wijze waarop de kalibratie werd uitgevoerd is gegeven in bijlage C, evenals de meetresultaten van de kalibratie. De kalibratielijnen van beide kanalen van de detector worden in figuur 8 gegeven.

De gevoeligheid komt tot uitdrukking in de richtingscoëfficiënt van de kalibratielijlijn. De berekende gevoeligheden zijn in tabel 2 gegeven. De ruis werd berekend uit een tienvoudige meting van het ruisniveau van de basislijn. Ook deze waarden staan in tabel 2. Uit de gecombineerde waarden van gevoeligheid en ruis is voor

beide detectoren de gevoeligheid en detectie- en bepalinglimiet berekend op basis van formule (2) en (3).

Tabel 2: Gevoeligheid, detectielimiet en bepalinglimiet.

	Detector A	Detector B
Gevoeligheid ($\mu\text{V}/\text{ng}$)	2639	2830
Signaal van de ruis (μV)	24	21
Detectielimiet (pg)	27	22
Bepalinglimiet (pg)	91	74

Het *bereik* is het interval tussen de kleinste en de grootste concentratie van de te meten component waarvoor de methode is gevalideerd.

De kalibratiecurven werden bepaald in het gebied van 0-330 ng/ml.

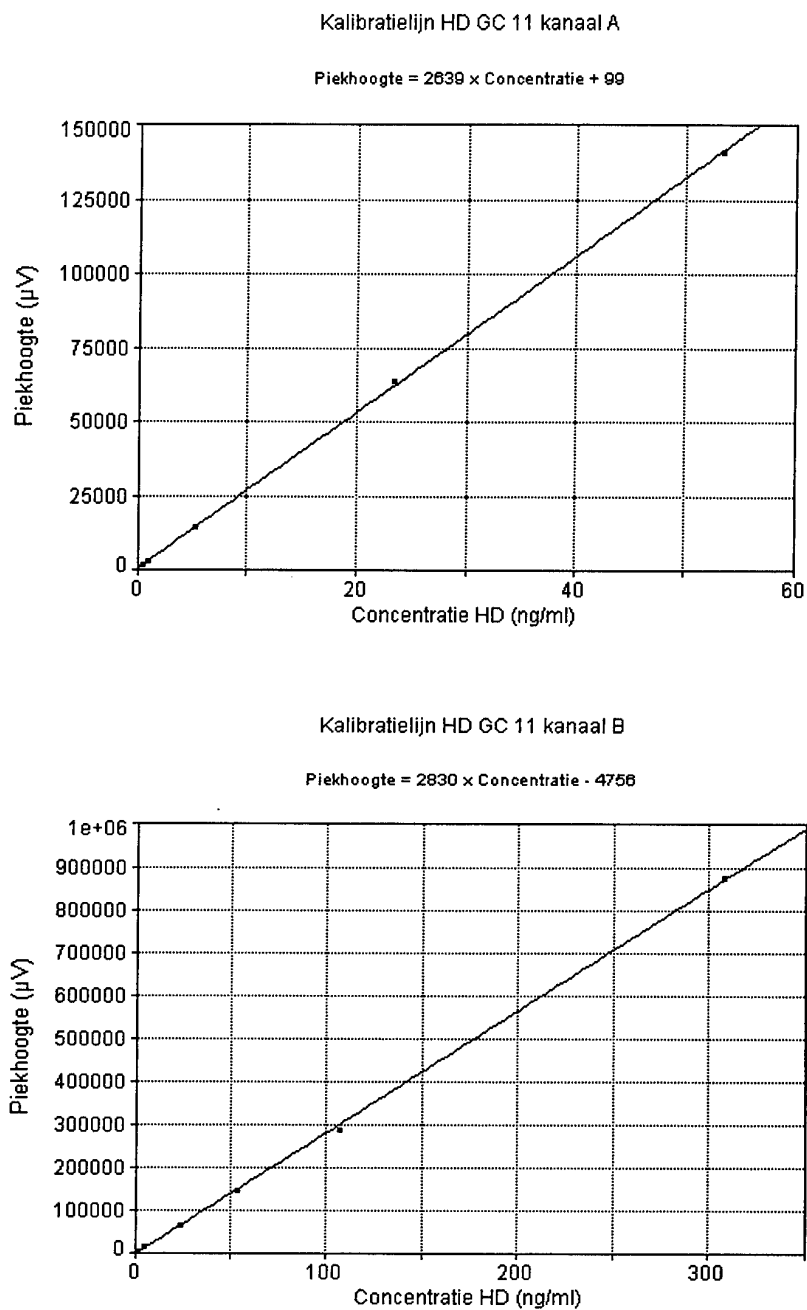
De *lineariteit* is de eigenschap dat binnen de bepalingsgrenzen een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de concentratie van de te bepalen component. Binnen het bereik van de kalibratiecurve (0-330 ng/ml) is de relatie lineair.

De *selectiviteit* is het onderscheidend vermogen van het detectiesysteem tussen de te analyseren component en overige verbindingen.

Naast de teststof (mosterdgas) worden geen storende componenten in het systeem verwacht. Verontreinigingen kunnen afkomstig zijn uit het dragergas en uit het kledingmateriaal. Als dragergas wordt in het systeem stikstof uit het PML-net gebruikt om te voorkomen dat verontreinigingen uit het dragergas de analyse van mosterdgas storen. Verontreinigingen afkomstig uit het kledingmateriaal kunnen worden getraceerd door het bepalen van een blanco kledingmonster. Door de combinatie van de vlamionisatiedetector met een gaschromatografische kolom wordt de selectiviteit van het detectiesysteem vergroot en kunnen eventuele verontreinigingen worden gescheiden van mosterdgas.

De *specificiteit* is het vermogen van het detectiesysteem om alleen dat te meten wat bedoeld wordt te meten.

De vlamionisatiedetector geeft een respons op alle koolwaterstoffen en is dan ook geen specifieke detector. Gezien het gestelde onder 'selectiviteit' is dit ook niet nodig.



Figuur 8: Kalibratielijnd van kanalen A en B van gaschromatograaf.

4 Vergelijkende testen

Experimenten werden uitgevoerd om de resultaten van de nieuwe dampopstelling (NATO-opstelling) te vergelijken met die van de oude opstelling (FINABEL-opstelling) [7]. De vergelijking werd uitgevoerd voor de damptest bij 5 m/s volgens de condities van de NATO-triptiek. De blootstellingsconcentratie was 11 mg/m^3 , de temperatuur 30°C . De metingen werden uitgevoerd bij droge condities ($\text{RV} < 5\%$).

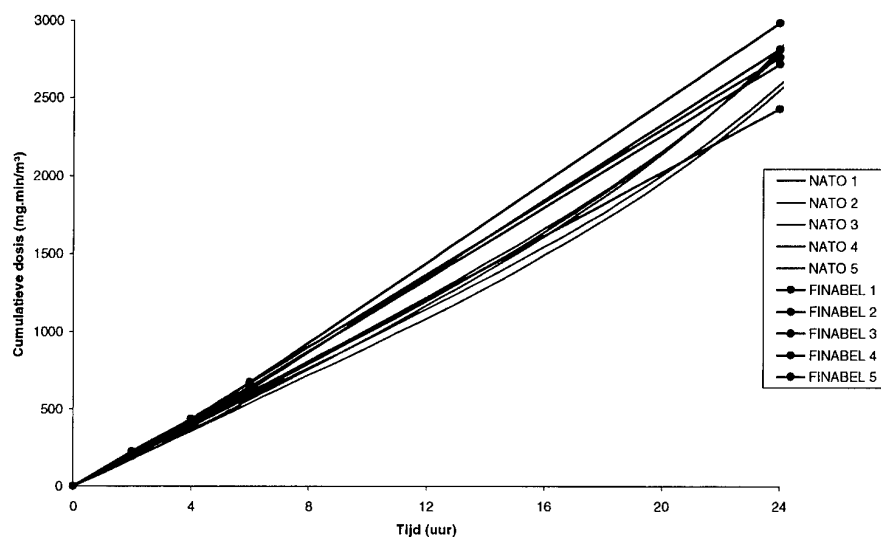
De FINABEL-opstelling wijkt op de volgende punten af van de NATO-opstelling.

- De testcel is van glas en heeft andere dimensies: het blootgestelde materiaaloppervlak is $1,8 \text{ cm}^2$.
- De stikstofstroom met mosterdgas wordt met een snelheid van 5 m/s tegen het materiaal geblazen.
- De metingen worden uitgevoerd bij kamertemperatuur. Ten gevolge van de warmteafgifte van de ventilator is de temperatuur in de opstelling $25\text{-}30^\circ\text{C}$.
- De monstername van de doorbraak van mosterdgas gebeurt met wasflesjes, gevuld met diethylsuccinaat (DES), waarna de hoeveelheid mosterdgas in DES met een gaschromatograaf en vlamfotometerdetector wordt bepaald.

Als testmaterialen werden twee Saratoga materialen gebruikt: JSLIST (98HR0371) en OOA (97HR0292). De doorbraakconcentratie werd gedurende 24 uur gevolgd. De metingen werden in vijfvoud uitgevoerd. De condities waarbij de experimenten zijn uitgevoerd, worden in bijlage D gegeven.

De resultaten van de metingen met het OOA-materiaal worden in figuur 9 en tabel 3 gegeven. De resultaten werden statistisch geanalyseerd met behulp van de Student's t-toets. Hierbij werd gebruikgemaakt van het programma GraphPad Prism, versie 2.00 (GraphPad Software Incorporated). Een overzicht van de resultaten wordt in tabel 4 gegeven. De penetratie van mosterdgas door het OOA-materiaal gemeten met de NATO-opstelling is kleiner dan die gemeten met de FINABEL-opstelling. Het verschil is maximaal 12% en niet significant bij een significantieniveau (α) van 0,01.

Bij de meting van het JSLIST-materiaal werd geen mosterdgas gedetecteerd. Dit betekent dat de cumulatieve gepenetreerde dosis na 24 uur kleiner was dan 64 mg.min/m^3 (FINABEL-opstelling) of 144 mg.min/m^3 (NATO-opstelling).



Figuur 9: Doorbraakcurve van mosterdgas door OOA-materiaal bij de damptest met een windsnelheid van 5 m/s, gemeten met de FINABEL-opstelling en de NATO-opstelling; blootstellingsconcentratie: 11 mg/m³.

Tabel 3: De penetratie van mosterdgas door het OOA-materiaal.

Tijd	Penetratie HD (mg.min/m ³)					Gem.	Stdev.
FINABEL							
2	223	204	209	221	192	210	13
4	436	407	412	434	384	415	21
6	674	628	644	669	594	642	33
24	2984	2816	2718	2763	2431	2742	201
NATO							
2	172	191	175	202	196	187	13
4	364	394	356	401	387	380	19
6	567	600	540	615	583	581	29
24	2816	2783	2551	2793	2585	2706	127

Tabel 4: Resultaten statistische analyse van vergelijking FINABEL- en NATO-opstelling.

	2 uur	4 uur	6 uur	24 uur
T-waarde ¹	2,76	2,64	3,11	0,35
P-waarde ²	0,02	0,03	0,01	0,74
Significant verschillend bij $\alpha = 0,05$?	ja	ja	ja	nee
Significant verschillend bij $\alpha = 0,01$?	nee	nee	nee	nee

¹ Kritische T-waarde bij $\alpha = 0.05$ is gelijk aan 2,31.

Kritische T-waarde bij $\alpha = 0.01$ is gelijk aan 3,36.

² Indien $P < \alpha$ dan significant verschil.

5 Conclusies

In de nieuwe dampopstelling kunnen twaalf testen simultaan bij gecontroleerde temperatuur en relatieve vochtigheid worden uitgevoerd. De blootstellingsconcentratie en de doorbraakconcentratie van mosterdgas kan continu met de tijd worden gevolgd met behulp van een gaschromatograaf en vlamionisatiedetector.

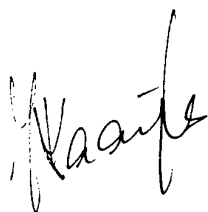
De karakteristieken van de opstelling zijn:

Emissie HD	: 10 - 400 mg/uur;
Concentratie HD	: 5 - 300 mg/m ³ ;
Temperatuur	: 20 - 40 °C;
Relatieve vochtigheid	: 0 - 85%;
Detectielimiet mosterdgas	: 30 µg/m ³ ;
Bepalingslimiet mosterdgas	: 100 µg/m ³ .

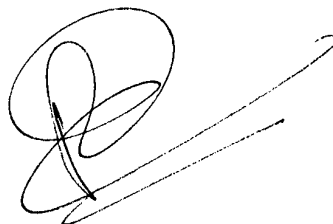
6 Referenties

- 1 NATO NBC protective clothing tritych, AC/225 (Panel VII)/D101 (Revised), 1995.
- 2 Kaaijk, J.; Leeuw, M.W.; Oudmayer, H.F.G.; van Swieten, S.C en Woudenberg, G.J.,
Ontwikkeling damptest ter bepaling bescherming NBC-kleding tegen chemische strijdmiddelen,
TNO-rapport PML 1996-IN27 (1996).
- 3 Houwelingen, T. van; Eenennaam, R.J. van en Kaaijk, J.,
Generatie chemische strijdmiddelen: verdampingsvaten,
TNO-rapport PML 1998-IN12 (1998).
- 4 Kaaijk, J; Eenennaam, R.J. van en Swieten, S.C van,
Automatisering kledingtesten: onderzoek naar detectiemethoden
TNO-rapport PML 1997-B68 (1997).
- 5 Raad van Accreditatie,
Aanvullende criteria voor methode-validatie SC 08 (1996).
- 6 Polhuijs, M.,
Algemene Richtlijnen omtrent Validatie Analytische Methoden
Procedure Q210-P-001 (concept) TNO-PML (1997).
- 7 Oudmayer, H.F.G. en Wittgen, P.P.M.M.,
Laboratory evaluation methods for NBC and chemical protective clothing
TNO-rapport PML 1991-82 (1991).

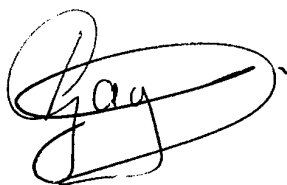
7 Ondertekening

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Kaaijk' with a stylized flourish at the end.

Ir. J. Kaaijk
Projectleider/Auteur

A handwritten signature in black ink, featuring a large, circular loop at the beginning and a long, sweeping horizontal stroke at the end.

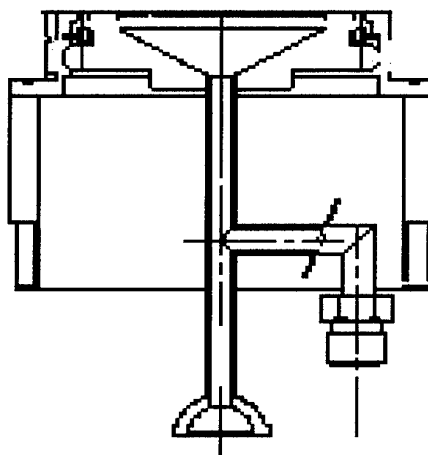
Ing. R.J. van Eenenaam
Auteur

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jager' with a large, circular loop at the beginning and a horizontal stroke at the end.

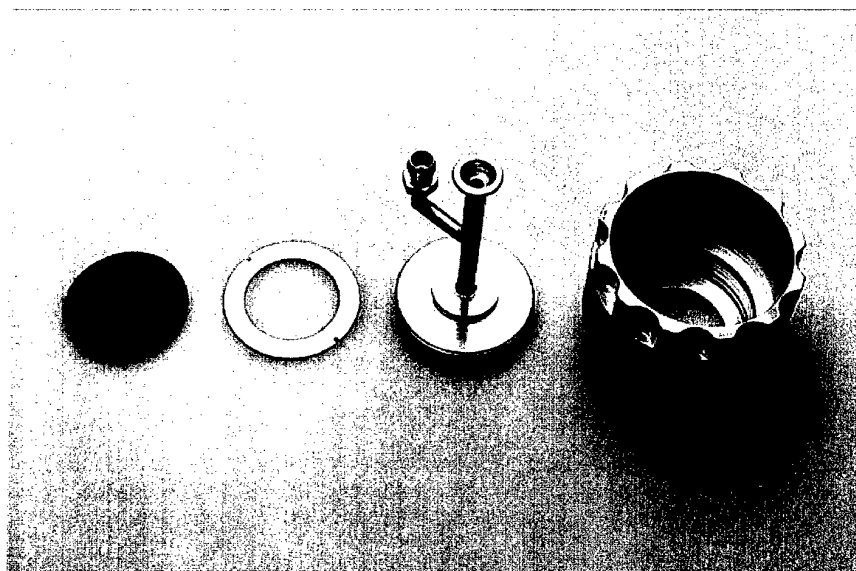
Drs. H. Jager
Groepshoofd

Bijlage A Testcel

A.1 Constructie



Figuur A.1: Constructietekening van de testcel (PML 12789).



Figuur A.2: Testcel (gedemonteerd).

A.2 Verdeling van mosterdgas over het materiaalmonster

Na het uitvoeren van een dynamische adsorptietest werden uit drie materiaalmonsters ringen gestanst met een bepaalde diameter. De ringen werden geëxtraheerd in DES en vervolgens werd de hoeveelheid mosterdgas in DES bepaald. Op basis hiervan werd de hoeveelheid mosterdgas per cm^2 materiaal bepaald.

De testcondities worden in tabel A.1 gegeven.

Tabel A.1: Testcondities.

Blootstellingsconcentratie	235 mg/m^3 gedurende 6 uur
Blootstellingsoppervlak	12,6 cm^2
Lineaire gassnelheid door materiaal	2 cm/s
Extractie	24 uur in 100 ml DES
Analyse HD	GC/FPD

De diameter van de ringen wordt in tabel A.2 gegeven.

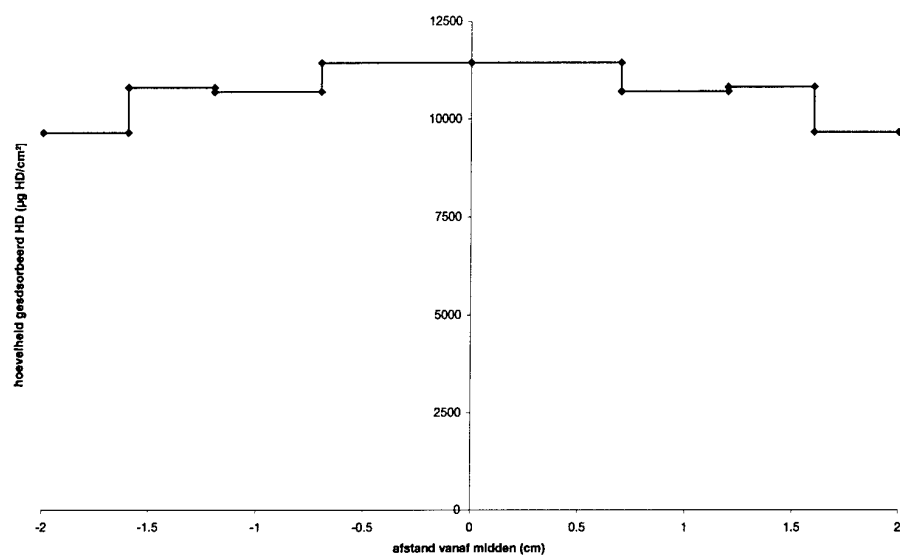
Tabel A.2: Buitendiameter van de ringen uit materiaal.

Ring	Diameter (cm)	Oppervlak (cm^2)
A	1,4	1,5
B	2,4	3,0
C	3,2	3,5
D	4,0	4,5

In tabel A.3 wordt de hoeveelheid mosterdgas per cm^2 materiaal voor de verschillende ringen gegeven. In figuur A.3 wordt de verdeling van het mosterdgas over het materiaal als functie van de afstand tot het midden van het monster getoond. Hieruit blijkt dat het mosterdgas redelijk homogeen over het materiaal verdeeld is. Aan de buitenkant van het monster is de belading iets lager (15%) dan in het midden. Dit kan echter ook veroorzaakt zijn door de onnauwkeurigheid van het stanzen.

Tabel A.3: Hoeveelheid mosterdgas op de verschillende ringen (A tot en met D) van het materiaal.

Monsternummer	Hoeveelheid HD ($\mu\text{g/cm}^2$)			
	A	B	C	D
98HR0371	11733	10743	11283	9607
98HR0783	11220	10670	10780	9191
98HR0739	11367	10707	10371	10193
Gemiddeld	11440	10707	10811	9664



Figuur A.3: Verdeling van mosterdgas over het materiaal na het uitvoeren van een dynamische adsorptietest.

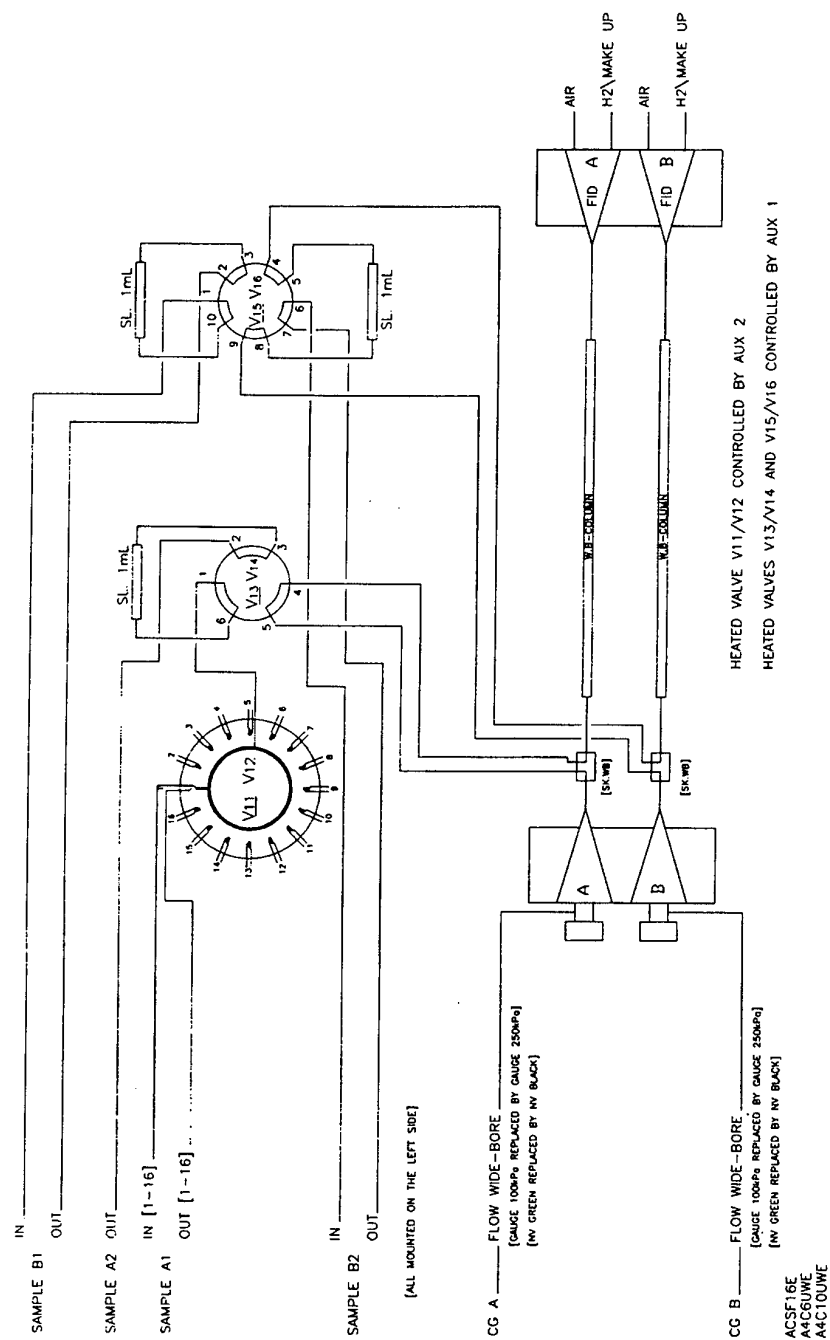
Bijlage B Detectiesysteem

De gegevens van de detectieapparatuur en de condities die voor de meting van mosterdgas werden gebruikt zijn in tabel B.1 gegeven.

Het schema van de aansluiting van de kranen op de gaschromatograaf wordt in figuur B.1 gegeven.

Tabel B.1: Apparatuur en meetcondities.

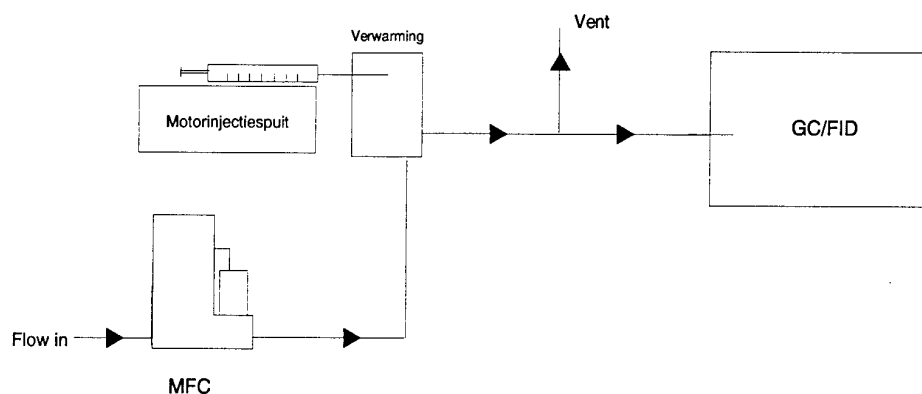
Apparatuur:	
Gaschromatograaf	Chrompack, CP 9001, dubbelkanaals
Groepsnummer HR	GC 11
Detectoren	FID
Data-acquisitie systeem	XChrom
Bijzonderheden	Op kanaal A is een 16-poorts multipositiekraan gemonteerd in combinatie met een 6-poorts sample-kraan met sample loop van 1 ml. Op kanaal B is een 10-poorts sample-kraan gemonteerd, uitgerust met 2 sample loops van 1 ml.
Conditie	
Kolomtemperatuur	160 °C
Detectortemperatuur	280 °C
Injectortemperatuur	250 °C
Kolommen	10 meter CP-Wax-52 CB (0,53 ID, 1µm FD)
Retentietijd HD	23 seconden
Draaggas	Stikstof
Draaggasflow	35 ml/min
Waterstofflow	30 ml/min
Luchtflow	300 ml/min
Impingers	
Absorptievloeistof	Di-ethylsuccinaat (DES)
Analyse	GC-FPD volgens werkvoorschrift Q212-W-014 (groepsnummer GC: 3; standaard HD-instellingen)



Figuur B.1: Schema van aansluiting van kranen op GC.

Bijlage C Kalibratie detectiesysteem

De kalibratie van het detectiesysteem is uitgevoerd door een stikstofstroom met een bekende concentratie mosterdgas met de GC/FID te bemonsteren via de gasmonsterkranen en de sampleloop. Om de diverse concentraties te kunnen genereren, is gebruik gemaakt van een motorinjectiespuit (Cole Parmer, 74900), waarmee mosterdgas met een bekende snelheid in een verwarmde stikstofstroom werd gebracht. figuur C.1 geeft een schematisch overzicht van het gebruikte systeem.



Figuur C.1: Kalibratieopstelling.

De instellingen van de spuitsnelheid en de stikstofstroom, waarbij de concentraties mosterdgas werden gegenereerd, worden in tabel C.1 gegeven. De temperatuur van het verwarmingsblok was 100 °C. De meetresultaten van de kalibratie staan vermeld in tabel C.2.

Tabel C.1: Conditie kalibratie.

Spuitsnelheid (µl/h)	Gasflow (ml _N /min)	Concentratie (ng/ml)
0,2	750	0,52
0,4	750	1,04
0,5	750	5,34
0,5	400	23,5
1,0	350	53,4
2,0	350	107
4,0	250	308

Tabel C.2: Meetresultaten van de kalibratie.

Concentratie HD (ng/ml)	Detector A		Detector B	
	Oppervlakte (counts)	Hoogte (μ V)	Oppervlakte (counts)	Hoogte (μ V)
0,52	3819	1336		
0,52	3801	1397		
0,52	3855	1338		
Gemiddelde	3825	1357		
Stdev.(%)	0,7	2,6		
1,04	7389	2513	8885	2630
1,04	7522	2494	8957	2736
1,04	7302	2529	8832	2531
Gemiddelde	7404	2512	8891	2632
Stdev.(%)	1,5	0,7	0,7	3,9
5,34	37660	13971	45210	14277
5,34	37841	13955	45346	14671
5,34	37523	13970	45309	14265
Gemiddelde	37675	13965	45288	14404
Stdev.(%)	0,4	0,1	0,2	1,6
23,5	162308	62824	175937	64413
23,5	166467	63410	174781	64117
23,5	164381	63575	175420	65122
Gemiddelde	164385	63270	175379	64551
Stdev.(%)	1,3	0,6	0,3	0,8
53,4	351539	139234	366051	141617
53,4	350255	140496	365192	143410
53,4	351208	141953	369866	144347
Gemiddelde	351001	140561	367036	143125
Stdev.(%)	0,2	1,0	0,7	1,0
107			708148	282989
107			701108	282665
107			714485	286531
Gemiddelde			707914	284062
Stdev.(%)			1,0	0,8
308			2035423	868916
308			2036654	874004
308			2030773	871969
Gemiddelde			2034293	871630
Stdev.(%)			0,2	0,3

Bijlage D Vergelijkende metingen

De gegevens van de materialen worden in tabel D.1 gegeven.

Tabel D.1: Materialen.

	JSLIST	OOA
Monsternummer	98HR0371	97HR0292
Luchtweerstand	4,75 mm H ₂ O/(cm/s)	0,24 mm H ₂ O/(cm/s)

De condities die bij de vergelijkende experimenten in de NATO-opstelling en de FINABEL-opstelling werden gebruikt, worden in tabel D.2 gegeven.

Tabel D.2: Conditie vergelijkende experimenten.

	NATO-opstelling	FINABEL-opstelling
Generatie		
Concentratie HD	11 mg/m ³	11 mg/m ³
Verdampingsvatje	NATO-vat	FINABEL-vat
Temperatuur	40 °C	24 °C
Stikstof flow door vaatje	750 ml _r /min	20 l/uur
Mengflow	25 l _r /min	180 l/uur
Meting		
Temperatuur	30 °C	22 °C
Blootgesteld oppervlak	12,6 cm ²	1,8 cm ²
Flow door materiaal		
– JSLIST	227 ml/min	32 ml/min
– OOA	4490 ml/min	641 ml/min
Detectie	GC/FID	wasflesje met DES ¹ + GC/FPD
Detectielimiet	0,10 mg/m ³	0,5 µg/ml

¹ Tijdens de experimenten werd het wasflesje na 2, 4, 6 en 24 uur vervangen. Bij de metingen met het OOA-materiaal waren de wasflesjes gevuld met respectievelijk 2, 2, 4 en 10 ml DES. Bij de metingen met JSLIST-materiaal waren alle wasflesjes gevuld met 1 ml DES.

REPORT DOCUMENTATION PAGE
(MOD-NL)

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD99-0096	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1999-A1
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 014.10045	5. CONTRACT NO. A93KL461	6. REPORT DATE August 1999
7. NUMBER OF PAGES 33 (incl. 4 annexes, excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 7	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE Vapour test NBC-clothing materials: construction of the apparatus and validation of the method (Dampstest NBC-kledingmaterialen: constructie opstelling en validatie methode)		
11. AUTHOR(S) R.J. van Eenennaam J. Kaaijk		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) LBBKL-KPU/GVG, G.M. Swenker, P.O. Box 3003, 3800 DA Amersfoort, The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. SUMMARY (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE)) In this report the new vapour test apparatus for determining the protective performance of NBC-clothing material against vapour chemical warfare agents, is described. In this apparatus the tests can be done under controlled temperature and relative humidity. The breakthrough concentration of the chemical warfare agent can be followed continuously using gaschromatograph in combination with a flame ionisation detector. The reproducibility of the breakthrough measurements were determined using an intern control material. Moreover some characteristics of the detector system were determined from the calibration results.		
16. DESCRIPTORS Breackthrough Chemical agent detection Methods and equipment Protective clothing Tests Vapors		
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF SUMMARY) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT Unlimited Distribution		17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd

Distributielijst *

1	DWOO
2	HWO-KL
3*	HWO-KLu
4*	HWO-KM
5*	HWO-CO
6/10	LBBKL-KPU/GVG J.M. de Koning
11	DM&P TNO-DO
12*	DM&P TNO-DO, accountcoördinator KL
13*	TNO-FEL, Bibliotheek
14/16	Bibliotheek KMA
17*	Lid Instituuts Advies Raad PML BGen. prof. J.M.J. Bosch
18*	Lid Instituuts Advies Raad PML prof. dr. U.A. Th. Brinkman
19	TNO-PML, Directie; daarna reserve
20	TNO-PML, Hoofd Divisie Toxische Stoffen dr. M.W. Leeuw
21	TNO-PML, Adjunct-hoofd Divisie Toxische Stoffen dr. ir. M.S. Nieuwenhuizen
22/24	TNO-PML Divisie Toxische Stoffen, Groep Huidbescherming en Risico-analyse drs. H. Jager, ir. J. Kaaijk en ing. R.J. van Eenenaam
25	TNO-PML, Bibliotheek
26	TNO-PML, Archief

* De met een asterisk (*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.